

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-183161

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

---

(51)Int.Cl. C10M169/06  
// (C10M169/06  
C10M115:08  
C10M125:22  
C10M139:00  
C10M139:06 )  
C10N 10:08  
C10N 10:12  
C10N 30:06  
C10N 30:08  
C10N 40:04  
C10N 50:10

---

(21)Application number : 08-347898

(71)Applicant : KYODO YUSHI KK

(22)Date of filing : 26.12.1996

(72)Inventor : IMAI JUNICHI

---

(54) GREASE COMPOSITION FOR CONSTANT VELOCITY JOINTS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grease composition that contains base oil, a urea-based thickening agent, molybdenum sulfide, molybdenum thiocarbamate, and a sulfur-containing organotin compound, and has improved flaking preventive performance and heat resistance.

SOLUTION: This grease composition for constant velocity joints comprises (A) 60-98.7wt.% of base oil, such as mineral oil and ester-based synthetic oil, (B) 1-25wt.% of urea-based thickening agents, such as diurea compounds and polyurea compounds, (C) 0.1-5wt.% of molybdenum disulfide, (D) 0.1-5wt.% of molybdenum dithiocarbamate, (E) 0.1-5wt.% of a sulfur-counteracting organotin compound which has preferably a formula of (R3)<sub>m</sub>Sn(X)<sub>4-m</sub> [R3 is an alkyl; X is -S-(CH2)<sub>n</sub>-CO-OR4, or -S-(CH2)<sub>n</sub>-O-CO-R4 (R4 is an alkyl or alkenyl); (n) is 1-18; (m) is 0-3], and (F) an antioxidant, corrosion inhibitor, etc., if necessary.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-183161

(43)公開日 平成10年(1998)7月14日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 1 0 M 169/06

C 1 0 M 169/06

// (C 1 0 M 169/06

115: 08

125: 22

139: 00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-347898

(22)出願日

平成8年(1996)12月26日

(71)出願人 592038317

協同油脂株式会社

東京都中央区銀座2丁目16番7号

(72)発明者 今井 淳一

神奈川県藤沢市辻堂神台1の4の1 協同  
油脂株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 等速ジョイント用グリース組成物

(57)【要約】

【課題】 フレーキング防止性能及び耐熱性能に優れた等速ジョイント用グリース組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 基油、(b) ウレア系増ちょう剤、(c) 二硫化モリブデン、(d) モリブデンジチオカーバメート、及び(e) 硫黄含有有機錫化合物を含有する等速ジョイント用グリース組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基油、(b) ウレア系増ちょう剤、(c) 二硫化モリブデン、(d) モリブデンジチオカーバメート、及び(e) 硫黄含有有機錫化合物を含有する等速ジョイント用グリース組成物。

【請求項2】 全組成物中、ウレア系増ちょう剤の含有量が1～25重量%、二硫化モリブデンの含有量が0.1～5重量%、モリブデンジチオカーバメートの含有量が0.1～5重量%、硫黄含有有機錫化合物の含有量0.1～5重量%である、請求項1記載の等速ジョイント用グリース組成物。

【請求項3】 硫黄含有有機錫化合物が、下記の式(2)で示されるものから選択される請求項1又は2記載の等速ジョイント用グリース組成物。

$(R^1)_m Sn(X)_n$  (2)  
式中、 $R^1$  はアルキル基を示し、Xは、 $-S-(CH_2)_n-CO-OR^2$  又は  $-S-(CH_2)_n-O-CO-R^2$  を示し、 $R^2$  はアルキル基又はアルケニル基を示し、nは1～18の整数を示し、mは0～3の整数を示し、 $R^1$ 、Xが2つ以上存在する場合は、同一でも異なってもよい。

【請求項4】 硫黄含有有機錫化合物が、ジメチル錫ビス(イソオクチルチオグリコール)、モノメチル錫トリス(イソオクチルチオグリコール)及びジ(n-オクチル)錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項記載の等速ジョイント用グリース組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、等速ジョイント用グリース組成物、特にブランジグ型等速ボールジョイント用または固定型等速ボールジョイント用グリース組成物に関するものである。等速ジョイントの潤滑条件は、極めて高面圧であり、その結果、異常摩耗や金属疲労の発生による、ハクリ現象、すなわち、ジョイントのフレーキングが発生し易い。本発明は、このような等速ジョイントを潤滑し、ジョイントの摩耗を効果的に低減し、潤滑部分のフレーキングの発生を効果的に防止することのできる等速ジョイント用グリース組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】このような等速ジョイントに用いられている従来の潤滑グリースとしては、二硫化モリブデンを含有するリチウム系極圧グリースや、二硫化モリブデンと硫黄-リン系極圧剤やナフテン酸の鉛塩を含有するリチウム系極圧グリースが挙げられる。しかし、これらの等速ジョイント用グリースは、近年の高性能自動車において発生する厳しい作用条件の下では、必ずしも満足なものとはいえない。ブランジグ型等速ボールジョイン

トとして用いられているダブルオフセット型等速ジョイントやクロスグループ型等速ジョイント等、また固定型等速ボールジョイントとして用いられているパーフィールドジョイント等は、いずれも6個のボールでトルクを伝達する構造を持つ。これらの等速ジョイントでは、回転時高面圧下で複雑なころがりすべりの往復運動により、ボールおよびボールと接触する金属表面に繰り返し応力が加わり、金属疲労によるフレーキング現象が発生し易い。近年のエンジンの高出力化、また燃費向上のための自動車の軽量化により、ジョイントのサイズも小さくなるため、相対的に高面圧となり、従来のグリースではフレーキング現象を十分に防止することができない。また、グリースの耐熱性向上も必要になってきている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フレーキング防止性能及び耐熱性能に優れた等速ジョイント用の新規なグリース組成物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は等速ジョイントの摩耗を最適化し、異常な摩耗や金属疲労によるジョイントのフレーキングを防止し、かつ耐熱性能に優れたグリース組成物を開発するため種々の研究を行った。上記のような高面圧下での複雑なころがりすべり往復運動を伴う潤滑条件で使用するグリースの性能評価を、特にすべり運動に着目し、SRV (Schwingung Reibung und Verschleiss) 試験機として知られる振動摩擦摩耗試験機を用いて行い、各種極圧添加剤、固体潤滑剤または各添加剤の組合せによる潤滑特性(摩擦係数)について検討した。その結果、本発明者等は、基油、ウレア系増ちょう剤、二硫化モリブデン、モリブデンジチオカーバメート及び硫黄含有有機錫化合物を含有するグリース組成物が、低摩擦係数の望ましい潤滑特性を示すことを見出し、さらに、実際の等速ジョイントを用いた耐久性試験においても、従来の等速ジョイント用グリースとは異なり、フレーキング現象の発生を防止し得ることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の上記目的は以下の成分を含む等速ジョイント用グリース組成物により効果的に達成することができる。

(a) 基油、(b) ウレア系増ちょう剤、(c) 二硫化モリブデン、(d) モリブデンジチオカーバメート、及び(e) 硫黄含有有機錫化合物を含有する等速ジョイント用グリース組成物。

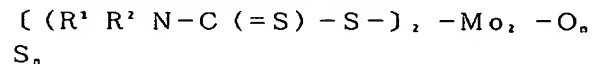
## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用する(a)成分の基油としては、鉱物油、エステル系合成油、エーテル系合成油、炭化水素系合成油等の普通に使用されている潤滑油またはそれらの混合油が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に使用するウレア系増ちょう

剤としては、例えば、ジウレア化合物、ポリウレア化合物が挙げられるが、特に限定されるものではない。ジウレア化合物は、例えば、ジイソシアネートとモノアミンとの反応で得られる。ジイソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、オクカデカンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート等が挙げられ、モノアミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、アニリン、p-トルイジン、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。ポリウレア化合物は、例えば、ジイソシアネートとモノアミン、ジアミンとの反応で得られる。ジイソシアネート、モノアミンとしては、ジウレア化合物の生成に用いられるものと同様のものが挙げられ、ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサレンジアミン、オクタレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン等が挙げられる。特に好ましいウレア系増ちょう剤は、アニリン、p-トルイジン等の芳香族系アミン、シクロヘキシルアミン、又はこれらの混合物と、ジイソシアネート化合物との反応によって得られる、ジウレア化合物であり、ジウレア化合物中のアリール基が6又は7個の炭素原子を有し、ジウレア化合物中のアリール基対シクロヘキシル基の割合が、100～0%のものが好ましい。

【0007】次に、本発明に使用する(c)成分である二硫化モリブデンは、一般に極圧添加剤として広く用いられている。その潤滑機構としては、層状格子構造を持ち、すべり運動により薄層状に容易にせん断し、摩擦係数を低下させることが知られている。またジョイントの焼け付き防止にも効果がある。

【0008】本発明に使用する(d)成分である、モリブデンジチオカーバメートの好ましい例としては下記の式(1)で表されるものが挙げられる。



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立して、炭素数1～24、好ましくは3～18のアルキル基を表し、 $m$ は0～3、 $n$ は4～1であり、 $m+n=4$ である。)

本発明に使用される(e)成分である硫黄含有有機錫化合物として好ましいものは、下記の式(2)で示されるものから選択される。



式中、 $R^3$  はアルキル基を示し、 $X$ は、 $-S-(CH_2)_n-CO-OR^4$  又は  $-S-(CH_2)_n-O-CO-R^4$  を示し、 $R^4$  はアルキル基又はアルケニル基を示し、 $n$ は1～18の整数を示し、 $m$ は0～3の整数を示し、 $R^3$ 、 $X$ が2つ以上存在する場合は、同一でも異なってもよい。 $R^3$  で表されるアルキル基として

好ましいものは、炭素原子数1～18のもの、例えば、メチル、ブチル、オクチル、オクタデシル等である。 $R^4$  で表されるアルキル基、アルケニル基として好ましいものは、炭素原子数1～18のもの、例えば、メチル、オクチル、ドデシル、オクタデシル、オレイル等である。

【0009】さらに具体的な例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

化合物A ジメチル錫ビス(イソオクチルチオグリコール)  $(CH_3)_2-Sn-(S-CH_2-CO-O-i so C_8 H_{17})_2$

化合物B モノメチル錫トリス(イソオクチルチオグリコール)  $CH_3-Sn-(S-CH_2-CO-O-i so C_8 H_{17})_3$

化合物C ジ(n-オクチル)錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)  $(n-C_8 H_{17})_2-Sn-(S-CH_2-CO-O-i so C_8 H_{17})_2$

化合物D モノメチル錫トリス(2-メルカプトエチルオレート)  $CH_3-Sn-(S-(CH_2)_2-O-CO-C_2 H_5)_3$

化合物E ジメチル錫ビス(2-メルカプトエチルオレート)  $(CH_3)_2-Sn-(S-(CH_2)_2-O-CO-C_2 H_5)_2$

本発明の等速ジョイント用グリース組成物には、上記成分に加えて、酸化防止剤、防錆剤、防食剤等を含むことができる。

【0010】本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、好ましくは、グリース組成物の全重量に対して、

(a)成分の基油：60.0～98.7重量%、(b)成分のウレア系増ちょう剤：1～25重量%、(c)成分の二硫化モリブデン：0.1～5重量%、(d)成分のモリブデンジチオカーバメート：0.1～5重量%、(e)成分の硫黄含有有機錫化合物0.1～5重量%を含んでいる。本発明の等速ジョイント用グリース組成物は、さらに好ましくは、グリース組成物の全重量に対して、

(a)成分の基油：71.0～93.5重量%、(b)成分のウレア系増ちょう剤：5～20重量%、(c)成分の二硫化モリブデン：0.5～3重量%、(d)成分のモリブデンジチオカーバメート：0.5～3重量%、(e)成分の硫黄含有有機錫化合物0.5～3重量%を含んでいる。(b)成分の含有量が1重量%未満では、増ちょう効果が少なくなり、グリース化しにくくなり、25重量%より多いと、得られた組成物が硬くなり過ぎ、所期の効果が得られにくくなる。(c)成分の含有量が0.1重量%未満、(d)成分の含有量が0.1重量%未満、(e)成分の含有量が0.1重量%未満では、所期の効果を十分に得ることが困難になり、一方(c)成分の含有量が5重量%より多く、(d)成分の含有量が5重量%より多い場合にも、効果の増大はなく、フレーキング防止効果も得ら

れない。

【0011】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例により説明する。

【実施例1～5、比較例1及び2】容器に基油4100gとジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1012gをとり、混合物を70～80℃に加熱した。別容器に基油4100gとシクロヘキシルアミン563g、アニリン225gをとり、70～80℃に加熱後、先の容器に加えた。混合物をよく攪拌しながら、30分間反応させ、その後攪拌しながら、160℃まで昇温し、放冷し、ベースウレアグリースを得た。このベースグリースに、表1に示す配合で、添加剤を添加し、適宜基油を加え、得られる混合物を、三段ロールミルにて、\*

\* ちょう度No. 1 グレードに調整した。

【0012】〔実施例6〕容器に基油440gとジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート58.9gをとり、混合物を70～80℃に加熱した。別容器に、基油440gとオクチルアミン61.1gをとり、70～80℃に加熱後、先の容器に加え、よく攪拌しながら、30分間反応させた。その後攪拌しながら、160℃まで昇温し、放冷後、ベース脂肪族アミンウレアグリースを得た。このベースグリースに、表1に示す配合で、添加剤を添加し、適宜基油を加え、得られる混合物を、三段ロールミルにて、ちょう度No. 1 グレードに調整した。

【0013】上記実施例及び比較例において、いずれもグリースの基油は以下のものを使用した。

基油の種類	鉱油
粘度	40℃ 130 mm <sup>2</sup> /s 100℃ 14 mm <sup>2</sup> /s
粘度指数	106

また、市販二硫化モリブデンに硫黄-リン系極圧剤とナフテン酸の鉛塩を含有するリチウムグリースを比較例3のグリースとした。

\* 法で物性の評価を行い、得られた結果を表1に併記する。

【0014】これらのグリースにつき以下に示す試験方\*

<SRV試験>

テストピース	ボール	直径 10mm (SUJ-2)
	円筒プレート	直径 24mm × 7.85mm (SUJ-2)
評価条件	荷重	50 N、100 N、200 N、300 N、 400 N、500 N、600 N
	周波数	15 Hz
	振幅	1000 μm
	時間	各荷重ごとに1分
	試験温度	室温
測定項目	各荷重ごとの最大摩擦係数の平均値	

【0015】<実ジョイント台上耐久試験>下記条件にて、実ジョイントでの台上耐久試験を行い、フレーキン★

★グ等の発生の有無を評価した。

試験条件	回転数	200 rpm
	トルク	785 N・m
	ジョイント角度	7°
	運転時間	100 時間
	ジョイントタイプ	パーフィールドジョイント クロスグループジョイント
測定項目	運転後のジョイント各部のフレーキング発生の有無	

【0016】

☆☆【表1】

表1

	実 施 例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3*
配合									
基グリース	1)	94.0	94.0	94.0	93.0	94.0	—	98.0	98.0
	2)	—	—	—	—	—	94.0	—	—
添加剤	3)	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—
	4)	—	2.0	—	—	—	—	—	—

				(5)					特開平10-183161
7								8	
	5)	2.0	2.0	2.0	—	1.0	2.0	—	—
	6)	—	—	—	3.0	1.0	—	—	—
	7)	2.0	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—
	8)	—	—	2.0	—	—	—	—	2.0

評価試験

ちょう度 60W	318	321	322	325	323	318	327	328	280
滴点 (°C)	260<	260<	260<	260<	260<	243	260<	260<	190
S R V 試験 9)	0.058	0.060	0.061	0.062	0.059	0.058	0.086	0.086	0.087
耐久試験 10)	○	○	○	○	○	○	×	×	×
11)	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0017】1) モノアミンとして、シクロヘキシルアミンとアニリンを混合使用したジウレア化合物を用いたジウレアグリース

2) モノアミンとして、オクチルアミンを使用したジウレア化合物を用いたジウレアグリース

3) 二硫化モリブデン (商品名: Molyulfide CLIMAX M OLYBDENUM COMPANY 製平均粒径0.45 μm)

4) 二硫化モリブデン (商品名: Molyulfide CLIMAX M OLYBDENUM COMPANY 製平均粒径0.7 μm)

5) モリブデンジチオカーバメート (商品名: Molyvan 20 A R.T.Vanderbilt 社製)

6) モリブデンジチオカーバメート (商品名: Molyvan 822 R.T.Vanderbilt社製)

\*

\* 7) 硫黄含有有機錫化合物〔ジメチル錫ビス (イソオクチルチオグリコール) とモノメチル錫トリス (イソオクチルチオグリコール) の、75/25 (重量比) 混合物〕

8) 硫黄含有有機錫化合物〔ジ (n-オクチル) 錫ビス (イソオクチルメルカプトアセテート) 〕

9) 平均摩擦係数

10) 台上耐久試験: パーフィールドジョイント

11) 台上耐久試験: クロスグループジョイント

(フレーキング発生 有: ×, 無: ○)

\* 比較例3: 市販二硫化モリブデン、硫黄-リン系極圧剤、ナフテン酸鉛入りグリース

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 1 0 M 139:06)

C 1 0 N 10:08

10:12

30:06

30:08

40:04

50:10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**